

Metallfreie Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit molekularem Wasserstoff

Jan Paradies*

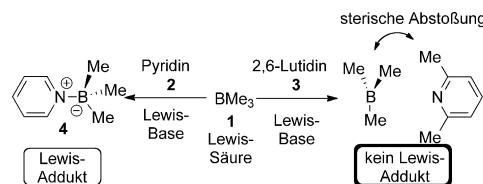
Borane · Frustrierte Lewis-Paare · Hydrierungen ·
Metathesen · Olefine

Die metallfreie Aktivierung von Wasserstoff durch frustrierte Lewis-Paare (FLPs) ist eine wertvolle Methode für die Hydrierung von polarierten ungesättigten Molekülen, angefangen von Iminen, Enaminen und Silylenolethern bis hin zu Heterocyclen. Eine der wichtigsten Anwendungen von Hydrierungsmethoden ist jedoch die Umwandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Alkane oder Alkene. Trotz der rasanten Entwicklung der FLP-Chemie erwiesen sich solche Reaktionen als große Herausforderung. In diesem Kurzaufsatz wird ein Überblick über die grundlegenden FLP-Konzepte, die Herausforderung bei der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und erste Lösungen zu dieser zentralen Umwandlung gegeben.

1. Einleitung

Die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist eine der wertvollsten und wichtigsten Methoden in der Biologie und Chemie, insbesondere auch bei industriellen Prozessen.^[1] Übergangsmetallkomplexe und heterogene Katalysatoren sind für Hydrierungsreaktionen intensiv untersucht und sehr erfolgreich angewendet worden. Es gibt jedoch nur wenige Übergangsmetallfreie Systeme, die direkt mit Wasserstoff (H_2) reagieren. So wurde nachgewiesen, dass biologische Systeme^[2] und Hauptgruppenverbindungen H_2 aktivieren können.^[3] Stephan et al. haben 2006 einen metallfreien Prozess vorgestellt, bei dem H_2 reversibel gespalten und freigesetzt werden kann.^[4] Das System verwendet Addukte aus Lewis-basischen (ein Phosphan oder Amin) und Lewis-sauren Verbindungen (ein Boran), ohne dass diese ihre Reaktivität gegenseitig aufheben. Eine ähnliche kontraintuitive Situation hatten schon Brown et al. beobachtet, als sie 1942 sterische Zwänge als einen Faktor bei der relativen Stabilität von Koordinationsverbindungen des Bors untersuchten (Schema 1).^[5]

Die Autoren fanden, dass die Bildung und Stabilität ihrer Lewis-Addukte hauptsächlich auf sterische Faktoren zu-



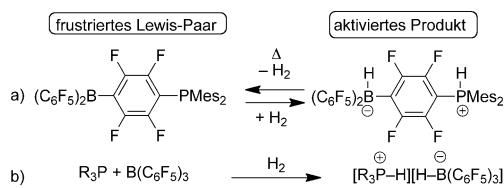
Schema 1. Reaktionen von Trimethylboran (1) mit verschiedenen Lewis-Basen.^[5]

rückzuführen ist. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Trimethylboran (1) mit Pyridin (2) oder 2,6-Lutidin (3): Während Pyridin leicht das Lewis-Addukt 4 bildet, verhindern die Methylgruppen in 3 die Bildung, d.h., die reaktiven Zentren bleiben erhalten. Das Phänomen führte später zu der Erkenntnis, dass eine solche Reaktivität die Aktivierung kleiner Moleküle wie H_2 ermöglicht und wurde als Konzept der frustrierten Lewis-Paare (FLPs) bekannt.^[6]

2. Konzept der frustrierten Lewis-Paare

Die Tatsache, dass Lewis-Addukte die Reaktivität ihrer Säure- und Base-Komponente beibehalten, wurde erstmals in der bahnbrechenden Arbeit von Stephan et al.^[4,7] aufgezeigt, die darin über die reversible metallfreie H_2 -Aktivierung berichteten (Schema 2a). Das Konzept wurde sehr rasch auf intermolekulare frustrierte Lewis-Paare ausgeweitet (Schema 2b),^[8] woraus sich eine Vielzahl an Kombinationen von

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Paradies
Institut für Organische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fritz-Haber-Weg 6, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: jan.paradies@kit.edu
Homepage: <http://www.paradies-group.de>

Schema 2. Konzept der FLP- bzw. metallfreien H_2 -Aktivierung.

Lewis-Basen mit dem häufig verwendeten Tris(pentafluorophenyl)boran, $B(C_6F_5)_3$ (**5**), ergab.^[9] Die Stärke dieses Konzepts liegt in seiner Einfachheit und Klarheit. Lewis-Paare wurden für die Aktivierung und/oder Fixierung einer Reihe von kleinen Molekülen genutzt, z. B. von CO_2 ,^[10] CO , SO_2 ,^[11] NO ,^[12] N_2O ^[13] und H_2 .^[14] Insbesondere die Aktivierung von H_2 fand vielfältige Anwendung in Hydrierungsreaktionen.^[6b, 9a, 14, 15]

Mechanistische Untersuchungen der H_2 -Aktivierung sind gegenwärtig von großem Interesse, und die theoretische Chemie liefert dazu wertvolle Informationen.^[16] Vereinfacht kann die heterolytische H_2 -Aktivierung durch eine Donor $\rightarrow\sigma^*(H_2)$ -Wechselwirkung beschrieben werden, welche die Bindungsordnung im molekularen H_2 erniedrigt. Gleichzeitig schwächt die Akzeptor $\leftarrow\sigma(H_2)$ -Wechselwirkung ebenfalls die H-H-Bindung, was schließlich in der heterolytischen Spaltung von H_2 resultiert (Abbildung 1). Da die Potentialhyperflä-

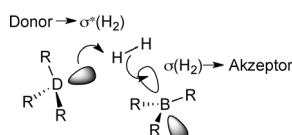


Abbildung 1. Orbitalwechselwirkungen für die synergistische, heterolytische Wasserstoffspaltung.

chen ziemlich flach sind, haben schwache Dispersionskräfte und elektrostatische Felder einen signifikanten Einfluss auf die Energien der Übergangszustände.^[17]

Entsprechend konnten H_2 -Aktivierungen auch durch andere Lewis-Basen und -Säuren realisiert werden, z. B. Amine,^[15b, 18] Carbene,^[19] Boreniumkationen^[20] und Alane.^[21] Bei den meisten FLP-katalysierten Hydrierungen werden Amine oder Phosphane als Lewis-Basen in Verbindung mit Boranen als Lewis-Säuren verwendet. Am häufigsten werden diese



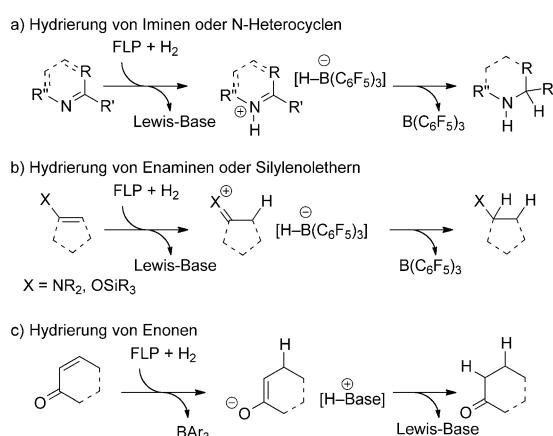
Jan Paradies studierte Chemie an den Universitäten Münster und Edinburgh. Nach der Promotion 2007 und einem Postdoktorat bei Gregory C. Fu am MIT wechselte er als Liebig-Stipendiat an das Karlsruher Institut für Technologie. 2013 habilitierte er und wurde mit einem Heisenberg-Stipendium ausgezeichnet. Seine Forschungen gelten der Übergangsmetallkatalyse und der metallfreien Aktivierung kleiner Moleküle.

Katalysatorsysteme für die Reduktionen von polarisierten Doppelbindungen eingesetzt.

3. Anwendung in der homogenen Hydrierung

3.1. Hydrierung von polarisierten Doppelbindungen

Der faszinierendste Aspekt bei FLP-katalysierten Hydrierungen ist die Bildung von Oniumhydridoboraten direkt aus der heterolytischen Spaltung von H_2 (siehe Schema 2). Solche Borhydride sind für ihre vielseitigen Einsatzmöglichkeiten in Carbonylreduktionen bekannt und führten zur ersten katalytischen metallfreien Hydrierung von Iminen mit H_2 .^[7, 22] Diese Methode wurde rasch auf andere Elektronenmangelverbindungen wie Ketimine,^[7, 18c, 23] Nitrile^[15b, 18c] und Heterocyclen ausgedehnt (Schema 3a). Zudem erwie-

Schema 3. FLP-katalysierte Hydrierung von a) elektronenarmen und b) elektronenreichen Substraten sowie c) α,β -ungesättigten Carbonylen.

sen sich auch elektronenreiche Verbindungen wie Silylenether^[25] und Enamine^[25b, 26] als geeignete Substrate für FLP-katalysierte Hydrierungen (Schema 3b). Im Allgemeinen werden die Produkte unter milden Reaktionsbedingungen (25–120 °C, 4–80 bar H_2 -Druck) mit hohen Ausbeuten erhalten.

Ein gemeinsames mechanistisches Merkmal bei der Reduktion von elektronenarmen und elektronenreichen Substraten ist die Bildung einer stark elektrophilen Carbonyleinheit durch Protonierung oder Koordination einer Lewis-Säure (Schema 3a,b). Imine, Ketimine und stickstoffhaltige Heterocyclen müssen durch eine Lewis- oder eine Brønsted-Säure aktiviert werden, um die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffatoms zu erhöhen. Die Protonierung kann hier durch einen Protonentransfer vom Oniumkation nach der H_2 -Aktivierung erfolgen. Alternativ kann das Substrat direkt als eine Lewis-Base für die H_2 -Spaltung in Verbindung mit $B(C_6F_5)_3$ verwendet werden, wodurch das aktivierte Carbonyl entsteht, das eine Hydridaddition eingeht (Schema 3a). Die Protonierung von elektronenreichen Enaminen oder Silylenolethern ergibt eine aktivierte Carbonyleinheit, die an-

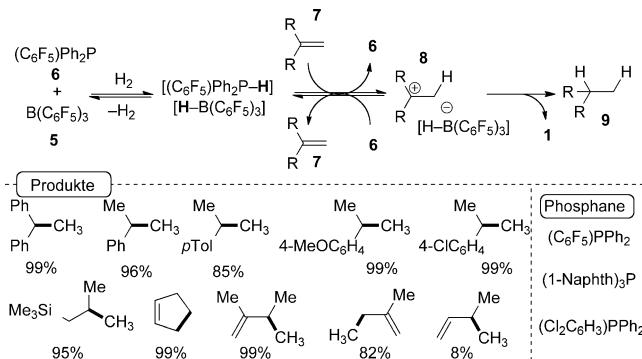
schließend vom Borhydrid angegriffen wird (Schema 3b).^[25–27] Demgegenüber erfordert die Reduktion von sehr elektronenarmen α,β -ungesättigten Verbindungen nukleophile Hydridoborate. Gezielte Modifizierungen des Borans zu weniger elektrophilen Lewis-Säuren ermöglichen die Reduktion von Enonen,^[22] Malonaten,^[28a] Acrylaten^[28b] und Nitroolefinen^[28b,c] (Schema 3c).

3.2. Hydrierung von Olefinen

Die Hydrierung von nichtpolarisierten Olefinen stellt eine größere Herausforderung dar, weil die Heteroatome fehlen, an denen einer der in Abschnitt 3.1 diskutierten Aktivierungsmechanismen stattfinden könnte (Schema 3). In solchen Fällen besteht aber die Möglichkeit, die Doppelbindung für einen nukleophilen Angriff zu aktivieren, entweder durch Koordination von Übergangsmetallen oder durch eine Reaktion mit starken Elektrophilen wie Halogenwasserstoffsäuren. Übertragen auf die FLP-Chemie würde eine solche Protonierung/Addition die Bildung eines starken Brønstedsauren Oniumions zusammen mit dem Hydridoborat im Zuge der H_2 -Aktivierung erfordern. Die meisten beschriebenen FLP-Systeme bestehend aus Lewis-Base und Boran (Phosphan, Amin, Pyridin, Carben oder Phosphanimid) erwiesen sich zur H_2 -Aktivierung befähigt, jedoch war keine der resultierenden Brønsted-Säuren stark genug, um eine olefinische Doppelbindung zu protonieren.

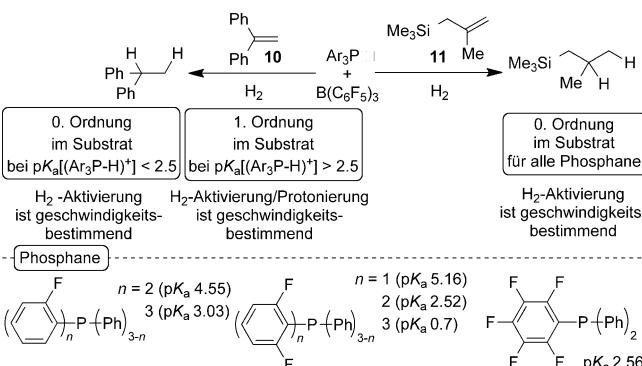
Entgegen der allgemeinen Auffassung wurde gefunden, dass schwächer elektronendonierende Phosphane in der Lage sind, in Kombination mit $B(C_6F_5)_3$ (**5**) H_2 zu aktivieren.^[29] Tatsächlich wird die H_2 -Spaltung mit fluorierten Phosphanen hochgradig reversibel, sodass das primäre Aktivierungsprodukt $[Ar_3P-H][H-B(C_6F_5)_3]$ nur mittels NMR-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen (bis $-80^\circ C$) identifiziert werden kann. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei der H_2 -Aktivierung beobachtet wird, und dem pK_a -Wert der konjugierten Säure des Phosphans. Zum Beispiel führte ein vergleichsweise hoher pK_a -Wert von 5.16 zu einer Aktivierungs temperatur von $20^\circ C$, wohingegen bei einem relativ geringen pK_a -Wert von 0.7 eine Aktivierungs temperatur von $-60^\circ C$ beobachtet wurde.^[29b] Fluorierte Phosphane wurden in der FLP-katalysierten Hydrierung von Olefinen eingesetzt.^[29a] Die Reaktion verläuft über eine transiente Wasserstoffaktivierung durch das FLP **6/5**, das ein Proton auf das Olefin **7** transferiert und dabei das Carbokation **8** erzeugt. Die anschließende irreversible Reaktion mit dem Hydridoborat setzt die Kohlenwasserstoffe **9** und das Boran **5** frei, und das FLP wird regeneriert (Schema 4).

Das kurzlebige Carbokation **8** wurde durch Abfangexperimente mit Nukleophilen wie *N*-Phenyl-*N*-methylanilin^[29a] oder Di(2-fluorophenyl)phenylphosphan nachgewiesen.^[29b] Die Hydrierung verlief mit elektronenreichen Olefinen glatt und mit exzellenten Ausbeuten. Die Art der Lewis-Base beeinflusst nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern ist auch für die Bildung von Nebenprodukten (Friedel-Crafts-Dimerisierung) verantwortlich (siehe unten). Um ein genaueres Bild von der Reaktion zu gewinnen, wurden sechs fluorierte Triphenylphosphanderivate, die sich nur in ihrem



Schema 4. Hydrierung von Olefinen.^[29a]

Fluorierungsgrad unterschieden, in kinetischen Studien der FLP-katalysierten Hydrierung von 1,1-Diphenylethen (**10**) und Trimethyl(2-methylallyl)silan (**11**) eingesetzt.^[29b] Diese erste kinetische Studie des Einflusses der Lewis-Base auf die FLP-vermittelte Wasserstoffaktivierung und die FLP-katalysierte Hydrierung zeigte auf, dass sowohl die H_2 -Aktivierung als auch die Substrataktivierung eine entscheidende Rolle für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit spielen (Schema 5).

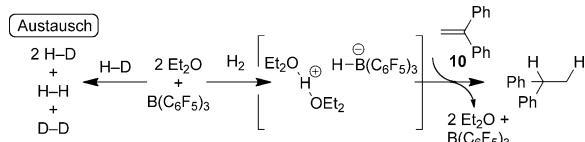


Schema 5. Kinetische Studien der FLP-katalysierten Hydrierung von Olefinen.^[29b]

Mit schwach basischen Phosphanen in Verbindung mit $B(C_6F_5)_3$ wird die H_2 -Aktivierung geschwindigkeitsbestimmend, und für **10** wurden Abhängigkeiten nullter Ordnung beobachtet. Bei stärkeren Lewis-Basen ($pK_a > 2.5$) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der H_2 -Aktivierung als auch von der Protonierung von **10** ab. Nukleophile Olefine wie **11** sollten leichter protoniert werden können, und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist dann hauptsächlich von der H_2 -Spaltung bestimmt. Tatsächlich korrelierten die Geschwindigkeiten für die Hydrierung von **11** mit der Fähigkeit des FLP zur H_2 -Spaltung, wobei das basischste Phosphan (hoher pK_a) die höchste und das am wenigsten basische (niedrigster pK_a) die geringste Reaktionsgeschwindigkeit bewirkte.

Kürzlich wurde entdeckt, dass sogar Diethylether als Lewis-Base in Verbindung mit $B(C_6F_5)_3$ als Hydrierungskatalysator für Olefine wirken kann.^[30] In Gegenwart von zwei Äquivalenten Et_2O pro $B(C_6F_5)_3$ wurde eine effiziente H_2 -

Spaltung beobachtet. Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass die Addition von einem Molekül Ether notwendig ist, um das Diethyloxoniumkation durch eine Wasserstoffbrücke zu stabilisieren (Schema 6). Die H₂-Aktivierung wur-



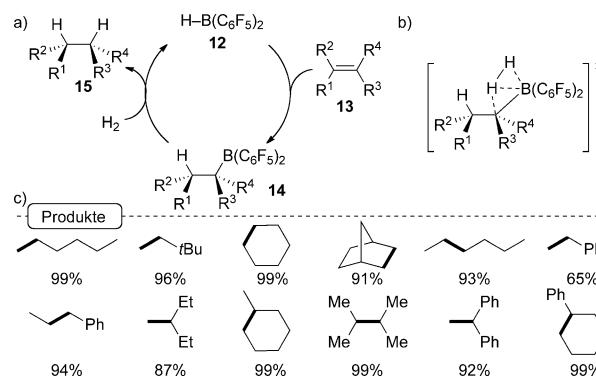
Schema 6. Diethylether als Lewis-Base in der FLP-katalysierten Hydrierung.^[30]

de durch ein H-D-Austauschexperiment experimentell bestätigt, das eine statistisches 2:1:1-Gleichgewicht von HD, H₂ und D₂ lieferte. Das FLP-System war bei der Hydrierung von **10** und Anthracen katalytisch aktiv,^[31] ähnlich wie man dies ursprünglich mit dem (C₆F₅)₂PPh₂/B(C₆F₅)₃-System und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet hatte.

Hydrierungsexperimente mit anderen Olefinen führten allerdings wegen der hohen Acidität des Diethyloxoniumkations zur Bildung von Friedel-Crafts-Dimeren (siehe oben). Wurden statt Et₂O verwandte Ether wie z.B. (Me₃Si)₂O oder Ph₂O verwendet, wurden ausschließlich die Dimerisierungsprodukte beobachtet. Dies untermauert die Tatsache, dass die Art der Lewis-Base nicht nur für die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch für die Selektivität eine entscheidende Rolle spielt.

Bislang konnten elektronenreiche Olefine erfolgreich mithilfe von FLP-Methoden hydriert werden. Wie aus mechanistischer Sicht eindeutig gefolgt werden kann, sollte die Protonierung von einfachen Olefinen eine größere Herausforderung darstellen. Wang et al. veröffentlichten einen alternativen Ansatz, der sich die bekannte Reaktivität der Olefine gegenüber Hydroboranen wie BH₃, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) oder HB(C₆F₅)₂ (**12**) zunutze macht. In den 60er Jahren berichteten Ramp, DeWitt und Trapasso über die Hydrierung von ausgewählten Olefinen mit H₂ in Gegenwart von substöchiometrischen Mengen an Triisobutylboran bei 235 °C und 172 bar H₂-Druck.^[32] Diese harschen Reaktionsbedingungen konnten nun aufgrund der ausgeprägten Neigung von **12** zu Hydroborierungen milder gestaltet werden. Bisher wurde die hohe Reaktivität von **12** für die elegante Synthese von intramolekularen FLPs^[26b, 27, 33] oder chiralen Boranen^[23, 34] für die asymmetrische Iminhydrierung genutzt. Auch Pentaarylborole^[35] oder Lewis-saure Hydroborane (HB(Ar^F)₂) können D₂ aktivieren und die entsprechenden Deuteroborane liefern.^[36] Die letztere Reaktion kann als eine σ -Bindungsmetathese verstanden werden, die auch bei der Synthese von Piers' Boranen abläuft.^[36b, 37]

Ein solcher Prozess wurde für die Hydrierung von einfachen Olefinen angenommen (**13**; Schema 7a).^[38] Hierbei liefert zunächst die Hydroborierung des stark Lewis-sauren Borans **12** mit dem Olefin **13** das Diarylalkylboran **14**, das anschließend eine σ -Bindungsmetathese eingeht, wobei das

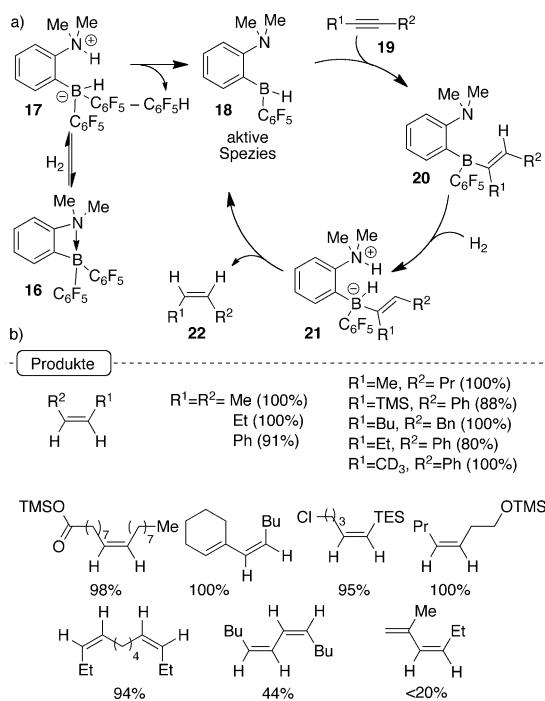


Schema 7. a) Vorgeschlagener Mechanismus für die metallfreie Hydrierung von Olefinen durch σ -Bindungsmetathese. b) Übergangszustand der σ -Bindungsmetathese. c) Anwendungsbereich der metallfreien Hydrierung von einfachen Olefinen.^[38]

gesättigte Produkt **15** freigesetzt und **12** als Katalysator regeneriert wird.

Kinetische Untersuchungen zeigten, dass die Gesamtreaktion einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt. Im Übergangszustand dehnt sich die H-H-Bindung erheblich auf 1.06 Å (0.74 Å in freiem H₂), während beide Wasserstoffatome nah (1.25 Å und 1.28 Å) am Boratom lokalisiert sind (Schema 7b). Die NBO-Analyse (natural bond order) offenbart eine beträchtliche Ladungsverschiebung von der σ -Bindung des H₂ in das leere p-Orbital des Boratoms. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung von Elektronendichte von der σ -Alkyl-Bor-Bindung in die leere σ^* -Bindung des H₂. Die Hydrierung verläuft unter relativ milden Bedingungen (6 bar H₂, 140 °C) und liefert gute bis hervorragende Ausbeuten für eine breite Auswahl an Substraten (Schema 7c). Insbesondere höher substituierte Olefine wie z.B. Methylcyclohexen oder 2,3-Dimethyl-but-2-en wurden mit quantitativer Ausbeute hydriert.

Erst kürzlich wurde über die hoch selektive FLP-katalysierte *cis*-Hydrierung von Alkinen berichtet. Diese verläuft über einen Protodeborylierungsschritt^[39] (als einem zur Bindungsmetathese alternativen Mechanismus), der eine sp³- oder sp²-Kohlenstoff-Bor-Bindung unter Freisetzung eines Alkyl- oder Alken/Arylmoleküls spaltet (Schema 6). Die Katalysatorvorstufe ist ein intramolekulares B/N-FLP (**16**), das in situ durch Einwirkung der H₂-Atmosphäre bei 80 °C aktiviert wird. Das FLP **16** liegt als ein intramolekulares B-N-Addukt mit viergliedrigem Ring vor.^[10a,e, 11, 26b, 27, 40] Die B-N-Bindung ist aufgrund der Ringspannung relativ schwach und reagiert reversibel bei Raumtemperatur mit H₂ unter Bildung des Ammoniumhydridoborats **17** (Schema 8a). Bei erhöhten Temperaturen unterliegt **17** einer Protodeborylierung, die das katalytisch aktive Aminohydroboran **18** liefert, welches unter Hydroborierung mit dem Olefin **19** reagiert. Das resultierende Vinylboran **20** ist hinreichend Lewis-sauer, um mittels H₂-Aktivierung das Ammoniumhydridoborat **21** zu bilden. Das interne Ammoniumhydridoboratsalz ist hervorragend für die finale Protodeborylierung geeignet, wobei das Produkt *cis*-**22** freigesetzt und der Katalysator **18** regeneriert wird. Diese Methode lässt sich auf eine Vielzahl von Substraten anwenden. Eine große Anzahl an Alkinen (16 Bei-



Schema 8. a) Mechanismus der FLP-katalysierten diastereoselektiven Hydrierung von Alkinen. b) Ausgewählte Produkte der FLP-katalysierten Hydrierung von Alkinen.^[39] TES = Triethylsilyl.

spiele) wurde ausschließlich in *cis*-Olefine umgewandelt (Schema 8b). Eine Überhydrierung, die bei Hydrierungen mittels Übergangsmetallen ein großes Problem darstellt, wurde nicht beobachtet, und Substrate mit Olefinbausteinen wurden chemoselektiv reduziert. Terminale Alkine werden direkt an Boran addiert, wobei Alkinylborate^[26b, 41] entstehen, die bei der H₂-Spaltung inaktiv sind. Diese Einschränkung kann jedoch durch eine TMS-Schutzgruppe (TMS = Trimethylsilyl) am terminalen Alkin umgangen werden. Analog dazu wurden TMS-geschützte Alkohole und Ester, die einen Alkinbaustein enthalten, unter milden Reaktionsbedingungen (2 bar, 80°C bis 120°C) effizient zu Alkenen umgesetzt.

4. Schlussfolgerungen

Die metallfreie H₂-Aktivierung hat sich aus einer Laboridee zu einer synthetisch wertvollen Methode entwickelt. Dank der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Lewis-Basen und Lewis-Säuren lässt sich für eine spezifische Reaktion der geeignete Katalysator gezielt entwerfen. Durch Ausnutzung dieser chemischen Reaktivität können nun ungesättigte Kohlenwasserstoffe hydriert werden, eine Chemie, die klassischerweise mit Übergangsmetallen in Verbindung stand. Es wird spannend sein zu sehen, wie mithilfe der FLP-Technologie alternative katalytische Prozesse für die organische Chemie entwickelt werden.

J.P. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein Heisenberg-Stipendium.

Eingegangen am 23. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014
Übersetzt von Katrin Harder, Birkenstein

- [1] „Hydrogenation and Dehydrogenation“: P. N. Rylander in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] a) S. Shima, E. J. Lyon, R. K. Thauer, B. Mienert, E. Bill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10430–10435; b) O. Pilak, B. Mamat, S. Vogt, C. H. Hagemeyer, R. K. Thauer, S. Shima, C. Vonrhein, E. Warkentin, U. Ermler, *J. Mol. Biol.* **2006**, *358*, 798–809; c) A. P. Scott, B. T. Golding, L. Radom, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1171–1173; d) A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418–2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2247–2250; e) J. H. Teles, S. Brode, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1345–1346.
- [3] a) G. H. Spikes, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233; b) A. Berkessel, T. J. S. Schubert, T. N. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8693–8698; c) C. Walling, L. Ballyky, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3750–3752.
- [4] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [5] H. C. Brown, H. I. Schlesinger, S. Z. Cardon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 325–333.
- [6] a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; b) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136.
- [7] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8196–8199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8050–8053.
- [8] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [9] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; b) G. Erker, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2203–2217.
- [10] a) C. M. Mömeling, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; b) I. Peuser, R. C. Neu, X. X. Zhao, M. Ulrich, B. Schirmer, J. A. Tannert, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9640–9650; c) X. X. Zhao, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1833–1835; d) M. Harhausen, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2801–2809; e) M. Sajid, A. Stute, A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, J. A. M. Heppeler, T. H. Warren, B. Schirmer, S. Grimme, A. Studer, C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, J. L. Petersen, G. Kehr, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10156–10168.
- [11] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Y. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 213–219.
- [12] A. J. P. Cardenas, B. J. Culotta, T. H. Warren, S. Grimme, A. Stute, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7709–7713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7567–7571.
- [13] a) E. Otten, R. C. Neu, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9918–9919; b) R. C. Neu, E. Otten, A. Lough, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 170–176.
- [14] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5740–5746.
- [15] a) T. Soós, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 667–675; b) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; c) J. Paradies, *Synlett* **2013**, *24*, 777–780.
- [16] a) A. Hamza, A. Stirling, T. A. Rokob, I. Papai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416–2425; b) T. A. Rokob, I. Bako, A. Stirling, A. Hamza, I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4425–4437; c) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Papai, *J. Am. Chem. Soc.*

- 2009**, **131**, 10701–10710; d) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, **122**, 1444–1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 1402–1405; e) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, **46**, 7942–7944.
- [17] Für eine ausführliche Studie zur H₂-Aktivierung durch sechs verschiedene FLPs, siehe Lit. [16b].
- [18] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 6001–6003; b) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskela, B. Rieger, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, **353**, 2093–2110; c) P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703; d) S. J. Geier, P. A. Chase, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2010**, **46**, 4884–4886; e) T. Mahdi, Z. M. Heiden, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, **134**, 4088–4091.
- [19] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 7433–7437; b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 7428–7432; c) S. Kronig, E. Theuerberg, D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2011**, **50**, 7344–7359.
- [20] a) J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, **134**, 15728–15731; b) M. A. Dureen, A. Lough, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 4303–4305; c) E. R. Clark, A. Del Grosso, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2013**, **19**, 2462–2466.
- [21] a) Y. T. Zhang, G. M. Miyake, E. Y. X. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, **122**, 10356–10360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 10158–10162; b) G. Ménard, L. Tran, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, **42**, 13685–13691; c) G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2012**, **124**, 8397–8400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 8272–8275; d) S. Roters, C. Appelt, H. Westenberg, A. Hepp, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, W. Uhl, *Dalton Trans.* **2012**, **41**, 9033–9045.
- [22] G. Eros, H. Mehdi, I. Papai, T. A. Rokob, P. Kiraly, G. Tarkanyi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, **122**, 6709–6713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 6559–6563.
- [23] a) D. J. Chen, Y. T. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, **122**, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 9475–9478; b) D. J. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; c) G. Ghattas, D. J. Chen, F. F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, **41**, 9026–9028; d) Y. B. Liu, H. F. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, **135**, 6810–6813.
- [24] a) G. Eros, K. Nagy, H. Mehdi, I. Papai, P. Nagy, P. Kiraly, G. Tarkanyi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, **18**, 574–585; b) T. Mahdi, J. N. del Castillo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, **32**, 1971–1978.
- [25] a) L. Greb, P. Oña-Burgos, A. Kubas, F. C. Falk, F. Breher, K. Fink, J. Paradies, *Dalton Trans.* **2012**, **41**, 9056–9060; b) H. D. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966–5968.
- [26] a) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, **120**, 7654–7657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, **47**, 7543–7546; b) S. Schwendemann, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2011**, **2**, 1842–1849.
- [27] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.
- [28] a) B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg, J. A. Nicasio, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2012**, **124**, 12533–12536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 12367–12369; b) L. Greb, C. G. Daniliuc, K. Bergander, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2013**, **125**, 5989–5992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, **52**, 5876–5879; c) J. A. Nicasio, S. Steinberg, B. Ines, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2013**, **19**, 11016–11020.
- [29] a) L. Greb, P. Oña-Burgos, B. Schirmer, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem.* **2012**, **124**, 10311–10315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, **51**, 10164–10168; b) L. Greb, S. Tussing, B. Schirmer, P. Oña-Burgos, K. Kaupmees, M. Lokov, I. Leito, S. Grimme, J. Paradies, *Chem. Sci.* **2013**, **4**, 2788–2796.
- [30] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2013**, **125**, 7640–7643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, **52**, 7492–7495.
- [31] Y. Segawa, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2012**, **48**, 11963–11965.
- [32] a) F. L. Ramp, E. J. Dewitt, L. E. Trapasso, *J. Org. Chem.* **1962**, **27**, 4368–4372; b) E. J. Dewitt, L. E. Trapasso, F. L. Ramp, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, **83**, 4672.
- [33] A. Stute, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Commun.* **2011**, **47**, 4288–4290.
- [34] D. J. Chen, V. Leich, F. F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, **18**, 5184–5187.
- [35] a) C. Fan, L. G. Mercier, W. E. Piers, H. M. Tuononen, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, **132**, 9604–9606; b) A. Y. Houghton, V. A. Karttunen, C. Fan, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, **135**, 941–947.
- [36] a) Z. Lu, Z. Cheng, Z. Chen, L. Weng, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, **123**, 12435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, **50**, 12227; b) G. I. Nikonorov, S. F. Vyboishchikov, O. G. Shirobokov, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, **134**, 5488–5491.
- [37] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, **17**, 5492–5503.
- [38] Y. Wang, W. Chen, Z. Lu, Z. H. Li, H. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, **125**, 7644–7647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, **52**, 7496–7499.
- [39] K. Chernichenko, A. Madarasz, I. Papai, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, *Nat. Chem.* **2013**, **5**, 718–723.
- [40] K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, *Dalton Trans.* **2012**, **41**, 9029–9032.
- [41] a) C. Chen, F. Eweiner, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. Senda, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2010**, **5**, 2199–2208; b) C. Rosorius, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Organometallics* **2011**, **30**, 4211–4219.